

UNIVERSIDAD: Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ciencias Exactas. Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-CONICET).

NÚCLEO DISCIPLINAR: Ciencia e Ingeniería de los Materiales.

TÍTULO DEL TRABAJO: **CARACTERIZACIÓN FÍSICO – QUÍMICA DE ZEOLITAS DE LA PROVINCIA DE LA RIOJA. POTENCIALIDAD TECNOLÓGICA.**

AUTOR/ES: Agosto María Florencia y Botto Irma Lía.

E-MAIL DE LOS AUTORES: mfagosto@quimica.unlp.edu.ar, botto@quimica.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVES: zeolítico, catiónico, Paganzo, sílice, intercambio.

INTRODUCCIÓN

Durante el Terciario, en el oeste del actual territorio argentino se dieron condiciones particularmente favorables para la formación de depósitos zeolíticos. Las localidades que registran elevado contenido en toba zeolitizada se encuentran en áreas próximas a centros de actividad volcánica. El intenso volcanismo sucedido en esos tiempos indujo importantes cambios climáticos (árido-semiárido) conjuntamente con el desarrollo de cuencas continentales. El material piroclástico fino depositado en las mismas sufrió procesos hidrolíticos de alteración, actuando como precursor zeolítico. En general, el grado de zeolitización así como la composición química y estructura dependen de factores físicos y químicos relacionados al material sólido depositado, a la solución salina y a la cinética del proceso de hidrólisis, que define la presencia de material cristalino o criptocristalino así como de productos de alteración posteriores. Por consiguiente, la génesis de tobas zeolitizadas es dependiente de los ambientes geológicos e hidrológicos (Tsitsishvili et al., 1992).

El presente trabajo esta referido a la caracterización fisicoquímica de material tobáceo sedimentario localizado en el sector central de la provincia de La Rioja, analizando su posibilidad de aplicación tecnológica según parámetros de estructura, de estabilidad y de intercambio iónico de las zeolitas presentes. A tal efecto se hace uso de diferentes técnicas y procedimientos de análisis (difracción por RX, espectroscopia FTIR, análisis químico ICP y FRX, microscopía petrográfica y electrónica SEM, estudios BET y térmicos, así como tratamientos químicos en medio ácido, de intercambio catiónico, etc).

RESULTADOS Y DISCUSION

Para el estudio se seleccionaron muestras procedentes de la cantera El Toba, situada a unos 7 Km. al este de la localidad de Paganzo, en cercanías de la ruta Nacional N° 150, describiéndose a continuación los resultados obtenidos.

Características físicas

En general, el material se presenta en agregados de color blanco a verdoso claro. En algunos sectores la presencia de fase vítrea es destacable, según las observaciones al microscopio petrográfico, indicando variaciones locales en la alteración del precursor volcánico.

Análisis químico

La tabla 1 muestra los resultados del análisis químico según la técnica de ICP-MS y FRX. Los elementos mayoritarios se expresan en % óxidos en tanto que los elementos traza se expresan en ppm .

En primer lugar el elevado contenido de sílice indica que el material proviene de un volcanismo mesosilícico. Resultan bajos los contenidos de hierro y se observa un marcado predominio de elementos alcalinos respecto a alcalino-térreos.

La relación $\text{CaO} / (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ varía entre 0,05 y 0,5 indicando variaciones locales en la composición salina durante el proceso de alteración del precursor. La ocupación de los distintos sitios catiónicos se encuentra directamente relacionada con la composición de los fluidos durante la génesis de las mismas.

	3978	3976b	3977b	3976a	3977a
SiO ₂	62,74	60,69	61,84	61,8	61,49
Al ₂ O ₃	12,51	13,81	13,84	13,21	13,43
Fe ₂ O ₃	0,64	2,18	1,97	1,51	1
CaO	0,42	2,76	1,77	3,73	2,13
MgO	0,55	1,05	1,02	0,89	0,84
Na ₂ O	6,43	3,39	4,18	1,94	3,98
K ₂ O	1,2	1,53	1,44	1,34	1,13
TiO ₂	0,12	0,36	0,33	0,31	0,16
MnO	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
P ₂ O ₅	0,03	0,09	0,1	0,06	0,05
LOI	15,3	13,9	13,1	14,8	15,4
Co	0,8	3,6	4	2,1	1,7
Ga	13,8	12,9	14,6	11,5	11,6
Hf	3,7	5,9	3,9	5,7	3,1
Nb	19,7	5,5	17,8	6,4	18,4
Rb	34,2	52,9	48,1	34,8	26,9
Sr	610,3	1263,7	1506,3	1549,4	1618,3
Th	20,2	9,4	10,7	20,4	14,4
U	3,4	1,9	2,9	2,1	1,6
V	25	41	39	29	22
Zr	76,2	172,3	114,3	152,1	78,8
Y	19,5	30,8	28,6	18	15,9
La	25,1	18,7	20,7	29,8	17,4
Ce	55,5	43,7	46	62	36,7
Nd	20	23,9	23,3	27,7	15,4
Ba	175,5	243,7	448,6	294,2	154,6
Cu	3,1	8	15	3,8	10,3
Pb	2,1	2,9	2,9	2,5	0,9
Zn	6	14	18	15	11
Ni	0,5	1,2	2,1	1	0,7
As	6,2	8	4,8	3,6	1,7

Tabla 1: resultados del análisis químico de algunas muestras de la zona estudiada

Aspectos estructurales

Las muestras procedentes del depósito estudiado se analizaron mediante la técnica de DRX. Los diagramas se registraron en un difractómetro Phillis PW 1729 con cámara de alta temperatura Antón PAAR (HTK) 10, flujo gaseoso de aire y programador de temperatura. Se utilizó la radiación $K\alpha$ del Cu y filtro de níquel, registrándose las medidas a una velocidad de barrido de 1° de $2\theta/\text{min}$.

Los diagramas de DRX presentan las reflexiones típicas de la especie Clinoptilolita (CLI), de acuerdo al patrón PDF 89-7539.

La clinoptilolita pertenece estructuralmente a la familia de la heulandita (HEU) de la que se diferencia por una relación $Si/Al > 4$ y la presencia dominante de cationes intercambiables monovalentes (alcalinos) respecto a los divalentes (alcalinos-terreos), aspectos que le confieren mayor estabilidad estructural y térmica. Cristaliza en el sistema monoclinico con parámetros de celda $a = 17,7 \text{ \AA}$, $b = 17,9 \text{ \AA}$, $c = 7,4 \text{ \AA}$, $\beta = 116,2^\circ$, $Z = 1$ (Meier et al, 1996). Presenta un sistema bidimensional de canales (B y A) de 8 y 10 miembros, perpendiculares a un tercero (C) de 8 miembros, de modo que

$$\{[100] \text{ } 8 \text{ } 2,6 \times 4,7^* \leftrightarrow [001] \text{ } 10 \text{ } 3 \times 7,6^* + 8 \text{ } 3,3 \times 4,6^*\}$$

Los iones Ca^{++} y Na^+ ocupan dos tipos de sitios catiónicos de coordinación pseudo octaédrica, en canales A y B, tanto en la HEU como en la CLI. En esta última especie existen además otros tipos de sitios ocupados por Mg^{++} en coordinación octaédrica y por K^+ y/o Ba^{+2} en coordinación mayor (canal C). El Na, Ca y K presentan un entorno mixto de moléculas de agua y átomos de oxígeno de la red, en tanto que el Mg se halla coordinado sólo a moléculas de agua. Algunos sitios, por su proximidad, no pueden ocuparse simultáneamente (Arcoya et. al, 1994), siendo el número máximo de cationes en la celda igual a 6.

La estabilidad térmica de las especies CLI y HEU es marcadamente diferente y depende del contenido de Ca en la red. La HEU ($Ca \gg Na, K$), a diferencia de la CLI comienza a manifestar cambios estructurales por efectos térmicos a partir de los 160° , en tanto que por tratamiento a 450° durante 12 horas pierde su cristalinidad (F. A. Mumpton, 1977). Sin embargo en la serie estructural CLI-HEU es posible la presencia de una CLI rica en Ca, cuyo comportamiento térmico queda condicionado por el contenido de divalentes (Tsitsishvili et al., 1992).

Las Figs. 1 y 2 muestran los resultados del estudio de DRX comparativo para las muestras 3978 y 3976a, representativas de las tobas analizadas conteniendo los valores extremos en CaO. El mantenimiento de la estructura en el rango de temperatura estudiado solo se observa para la muestra 3978 en tanto que en la restante se observan claros signos de descomposición a temperaturas del orden de 500° C . Resultados intermedios se observan en las restantes muestras de la tabla 1. Resulta evidente que la propia distribución de los átomos de aluminio en la celda está condicionada por la presencia de Ca o de Na en la solución salina. En la zona de estudio el contenido en calcio ha resultado insuficiente para la evolución de la red hacia una heulandita. Asimismo, la diferente solubilidad de las sales de alcalinos y alcalino-terreos ha propiciado el gradiente químico con la formación selectiva de CLI rica en Ca en las zonas laterales de las cuencas continentales donde los materiales piroclásticos han sido depositados e hidrolizados y de CLI rica en sodio en las zonas inferiores. Las fases estudiadas se encuentran comprendidas en el rango composicional Ca-CLI y CLI.

La relación de los datos estructurales y químicos permiten estimar la fórmula química sobre la base de los 72 átomos de oxígeno de la fórmula tipo (incluyendo al hierro como especie catiónica de red). Para la muestra 3978 es $Fe_{0,22}Ca_{0,21}Mg_{0,38}Na_{3,11}K_{0,72}Si_{29,67}Al_{6,95}O_{72}$. El balance de cargas positivas supera sólo ligeramente las 144 cargas negativas, lo que sugiere la posibilidad de existencia de una muy pequeña proporción de fase oxidica de hierro segregada, no detectada por DRX. Los valores de Z (definido por la suma $(Si + Al + Fe)$), X (suma de las especies mono y divalentes) y R (relación Si/Z) son 36,84, 4,42 y 0,80 respectivamente, son típicos de la especie clinoptilolita (Watheley et al, 1996). La fórmula estimada para la muestra 3976a es $Fe_{0,53}Ca_{1,87}Mg_{0,61}Na_{0,93}K_{0,80}Si_{29,00}Al_{7,25}O_{72}$. Los correspondientes valores de $Z = 36,78$, $X = 4,21$ y $R = 0,79$ también se ajustan a los valores del tipo estructural involucrado (Watheley et al, 1996).

Características texturales y morfológicas

Los valores de superficie específica (BET) de todas las muestras estudiadas, registradas en un equipo Micometitics, oscilan entre 10 y $13 \text{ m}^2/\text{g}$.

Para la muestra 3978 el valor obtenido resultó $11,5145 \text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo, pudo incrementarse considerablemente, sin que se observen signos de alteración estructural, mediante diferentes tratamientos con ácido clorhídrico. Los resultados dependen de las condiciones operativas (temperatura, concentración de ácido y tiempo de reacción), conduciendo básicamente a un proceso de decationización. En ese aspecto, el tratamiento en etapas con HCl 0,25M y a temperatura inferior a 70°C permitió alcanzar valores del orden de $90 \text{ m}^2/\text{g}$.

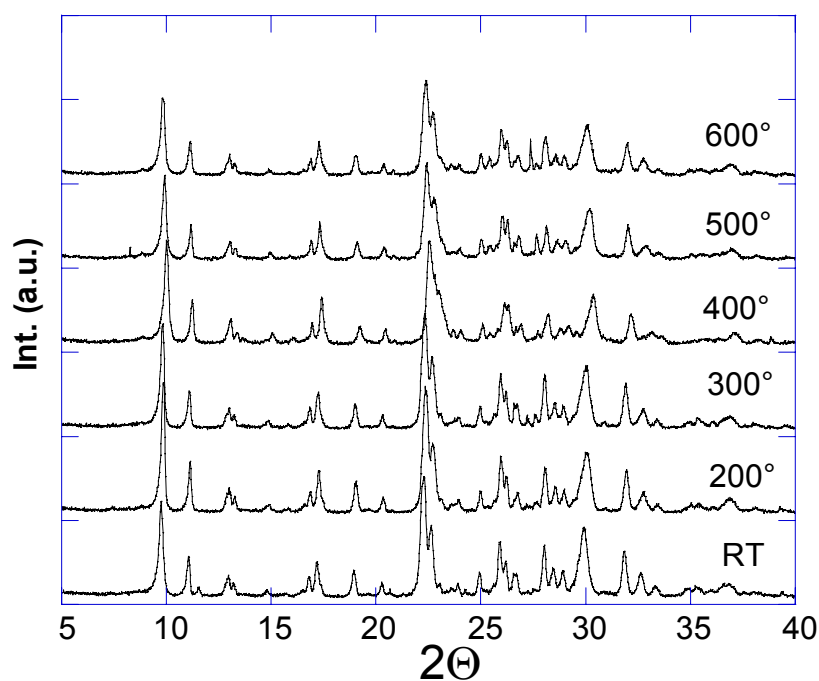


Fig. 1: Muestra 3978

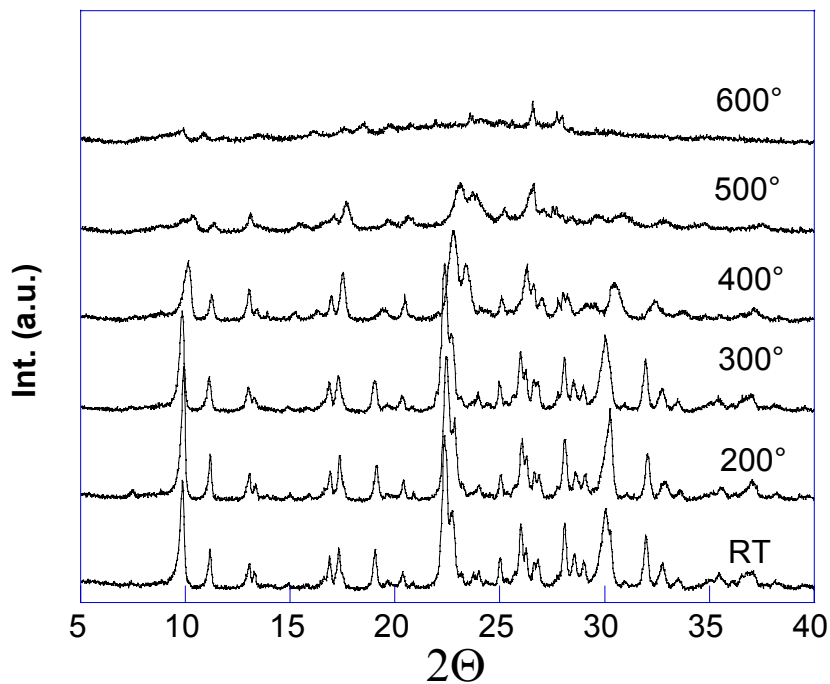


Fig. 1: Muestra 3979a

La morfología típica de las muestras analizadas corresponde a la observada en la micrografía de la Fig. 3 para la muestra 3978 (microscopio electrónico de barrido (SEM) Phillips 505). Se observa una distribución relativamente uniforme de cristales laminares, comportamiento similar al de las restantes muestras analizadas.

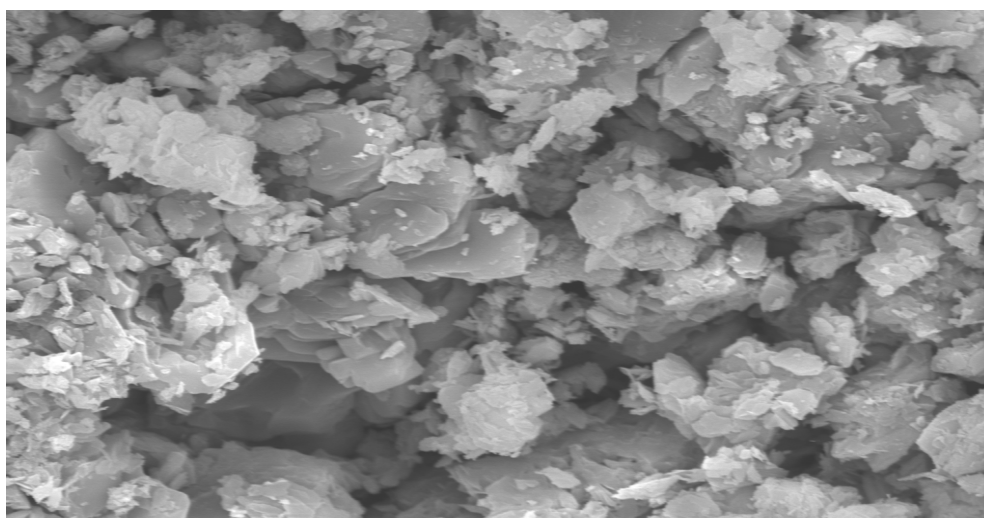


Fig.3: Micrografía SEM, x3000, 21 μm

Al respecto, la morfología de las zeolitas de la serie HEU-CLI pueden correlacionarse con la composición química (contenidos de iones mono y divalentes), manifestándose

laminares las ricas en sodio, tabulares las ricas en calcio y en forma de listones las ricas en potasio (Giannetto et al, 2000).

Comportamiento espectroscópico (FTIR)

El estudio mediante espectroscopia FTIR (espectrómetro Bruker EQUINOX 55, pastilla de KBr) revela la presencia de las zonas típicas de absorción de las zeolitas: 3500 cm^{-1} asignable a los estiramientos OH (agua de coordinación interaccionada a la red covalente con diferente magnitud), 1600 cm^{-1} atribuida a las deformaciones angulares de la molécula de agua, 1000 cm^{-1} correspondiente a los estiramientos de los grupos (Si, Al) O_4 y debajo de 700 cm^{-1} donde se observan las libraciones de las moléculas de agua así como las deformaciones angulares de las unidades tetraédricas. Si bien los espectros de HEU y CLI son muy similares, la banda de máxima intensidad se desplaza desde 1035 cm^{-1} para HEU hacia 1074 cm^{-1} para CLI, dependiendo del contenido de Ca (Tsitsishvili et al, 1992). Las posiciones de dicha banda para las muestras 3978 y 3976a son 1078 y 1055 cm^{-1} respectivamente, en coincidencia con el contenido químico.

Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

El proceso de modificación de una zeolita parte del conocimiento de su CIC, la que disminuye con el incremento de la relación Si/ Al. El valor teórico de la CIC para la clinoptilolita es de 2,6 meq/ g. Los patrones de selectividad de cationes alcalinos y amonio en la clinoptilolita se encuentran gobernados tanto por efecto de tamaño como por factores termodinámicos, de modo que $\text{Cs} > \text{Rb} \approx \text{Ba} > \text{K} \approx \text{NH}_4 \approx \text{Sr} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} \approx \text{Li}$ (radios iónicos en Å en coordinación octaédrica, Cs = 1,67, Ba = 1,35, Sr = 1,18 Rb = 1,52 K \approx NH₄ = 1,38, Na = 1,02 Ca = 1,00 Mg = 0,72, Li = 0,76) (Shannon, 1969). Otros factores que afectan la cinética del intercambio catiónico son la concentración del electrolito, la temperatura y el tamaño de partícula.

El cálculo del intercambio catiónico hace uso de la selectividad hacia el amonio y se realizó a partir del tratamiento con solución de cloruro de amonio, siendo las condiciones operativas: 20 g de zeolita tamizada (malla entre 1 y 2 mm), previamente humedecida en agua durante 24 horas, se mezclaron con 200 ml de solución 2 N de cloruro de amonio durante 96 hs en recipiente cerrado y a temperatura ambiente, determinando la concentración inicial y final de amonio mediante el método Kjeldahl.

Los datos experimentales realizados con la muestra 3978 conducen a valores que oscilan entre 2,00 y 2,38 meq/ g. Según la literatura, el grado de intercambio del amonio en una CLI tipo es de aproximadamente 90% (Langella et al, 2000). Los resultados obtenidos sugieren que el contenido máximo de fase vítrea puede llegar al 15 %.

CONCLUSIONES

Todas las muestras analizadas corresponden a la especie zeolítica HEU (grupo espacial C2/m), variedad isotípica CLI y Ca-CLI. No se observan otras asociaciones zeolíticas.

La estabilidad térmica de la CLI disminuye con el incremento en el contenido de Ca de la red. Este último depende de las condiciones geológicas e hidrogeoquímicas de la génesis mineral.

Las características físicoquímicas de la especie CLI, altamente selectiva hacia los cationes de bajo poder polarizante (K, NH₄⁺), la convierten en una materia prima interesante para su aplicación en la remediación de suelos, debido a su distribución, bajo costo y facilidad de modificación química.

REFERENCIAS

Arcoya A., González J. A., Travieso N., Seoane X.L., Clay Miner., 29, 123 (1994)

Giannetto G., Montes A., Rodríguez G., Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales, Edit. Innovación tecnológica , Venezuela 2000

Langella A., Pansini M., Cappelletti P., de Gennaro B., de Gennaro M., Colella C., Microp. Mesop Mater., 37,337 (2000)

Meier W. M., Olson D. H., Baerlocher Ch., Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 1996

Mumpton F.A., Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Mineralogical Soc. Am, 4, 1 (1977)

Shannon R.,Prewitt C.T., Acta Crystallogr B25, 925 (1969)

Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T G.,m Kirov G.N., Filizova L.D., Natural Zeolites, Ellis Horwood, England, 1992

Watheley M. K. G., Querol X., Fernández Turiel J. (1996).